



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : B60C 9/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/12018 (43) Date de publication internationale: 23 juillet 1992 (23.07.92)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/CH91/00277</p> <p>(22) Date de dépôt international: 20 décembre 1991 (20.12.91)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 90/16596 27 décembre 1990 (27.12.90) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Eurorésidence, Grand-Places 14 A, CH-1700 Fribourg (CH).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : BALESTRA, Claudio [CH/CH]; 12, route du Couchant, CH-1723 Marly (CH). RIBIERE, Joël [FR/CH]; 1m Langacker 7, CH-8304 Wallisellen (CH).</p>	<p>(81) Etats désignés: AT (brevet européen), AU, BE (brevet européen), BF (brevet OAPI), BJ (brevet OAPI), BR, CA, CF (brevet OAPI), CG (brevet OAPI), CH (brevet européen), CI (brevet OAPI), CM (brevet OAPI), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FI, FR (brevet européen), GA (brevet OAPI), GB (brevet européen), GN (brevet OAPI), GR (brevet européen), HU, IT (brevet européen), JP, KR, LU (brevet européen), MC (brevet européen), ML (brevet OAPI), MR (brevet OAPI), NL (brevet européen), NO, SE (brevet européen), SN (brevet OAPI), SU, TD (brevet OAPI), TG (brevet OAPI), US.</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>	
<p>(54) Title: REINFORCEMENT ASSEMBLIES WITH LIQUID CRYSTAL ORGANIC POLYMER MONOFILAMENTS</p> <p>(54) Titre: ASSEMBLAGES DE RENFORT AVEC MONOFILAMENTS EN POLYMERES ORGANIQUES CRISTAUX LIQUIDES</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Reinforcement assembly at least partly consisting of liquid crystal organic polymer continuous monofilaments, characterized in that: a) diameter D_m of the monofilaments is at least 40 μm and less than 400 μm; b) toughness T_a of the assembly is over 80 cN/tex; c) secant modulus in extension M_a of the assembly is over 2000 cN/tex; d) at least one monofilament is substantially helically wound about an axis and the acute angle γ of each monofilament with said substantially rectilinear axis is less than 30°; e) the twist of each monofilament on itself is less than 10 turns per metre of assembly. Articles reinforced by means of said assemblies, particularly tyre casings.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Assemblage de renfort constitué au moins en partie par des monofilaments continus en polymère(s) organique(s) cristallin(s) liquide(s), caractérisé par les points suivants: a) le diamètre D_m des monofilaments est au moins égal à 40 μm et inférieur à 400 μm; b) la ténacité T_a de l'assemblage est supérieure à 80 cN/tex; c) le module sécant en extension M_a de l'assemblage est supérieur à 2000 cN/tex; d) au moins un des monofilaments est pratiquement enroulé en hélice autour d'un axe, l'angle aigu γ que fait chaque monofilament avec cet axe supposé rectiligne étant inférieur à 30°; e) la torsion de chaque monofilament sur lui-même est inférieure à 10 tours par mètre d'assemblage. Articles renforcés par ces assemblages, notamment des enveloppes de pneumatiques.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MG	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mali
BB	Barbade	FR	France	MN	Mongolie
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	GR	Grèce	NO	Norvège
BR	Brésil	HU	Hongrie	PL	Pologne
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CH	Suisse	KR	République de Corée	SE	Suède
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
DE	Allemagne	MC	Monaco	TC	Togo
DK	Danemark			US	Etats-Unis d'Amérique

- 1 -

**ASSEMBLAGES DE RENFORT AVEC MONOFILAMENTS
EN POLYMERES ORGANIQUES CRISTAUX LIQUIDES**

L'invention concerne les assemblages de renfort constitués au moins en partie par des monofilaments en matières organiques, ces assemblages étant utilisés pour renforcer des articles en matières plastiques et/ou en caoutchouc, notamment des enveloppes de pneumatiques.

Les brevets FR 1 495 730 et US 3 638 706 décrivent des assemblages de renfort réalisés avec des monofilaments conventionnels en polymères flexibles, le diamètre de ces monofilaments étant supérieur à 100 μm . Ces assemblages ont des ténacités et des modules d'extension faibles.

Il est connu d'utiliser des assemblages de renfort constitués par des retors de multifilaments en polymères organiques cristaux liquides, par exemple des multifilaments aramides, le diamètre de chaque filament élémentaire étant faible, de l'ordre de 13 μm . Ces assemblages possèdent des ténacités élevées, mais leur module d'extension est nettement inférieur à celui des multifilaments de départ.

La demande de brevet japonais JP-A-58-43802 décrit l'utilisation, dans le sommet d'une enveloppe de pneumatique, de monofilaments, éventuellement tordus ensemble, ces monofilaments pouvant être réalisés en polyamides aromatiques. Cette demande ne donne aucune indication sur les caractéristiques mécaniques de ces monofilaments ou des assemblages qu'ils constituent.

La demande internationale PCT/CH90/00155 incorporée ici par référence décrit des monofilaments aramides ayant des modules et des ténacités très élevés. Cette demande cite brièvement la possibilité d'utiliser ces monofilaments dans des

- 2 -

assemblages de renfort, mais sans donner d'indication sur la structure et les propriétés de ces assemblages.

Le but de l'invention est donc de proposer un assemblage de renfort avec des monofilaments en polymère(s) organique(s) cristal (cristaux) liquide(s), cet assemblage ayant des ténacités et des modules d'extension très élevés.

En conséquence, l'assemblage de renfort conforme à l'invention, constitué au moins en partie par des monofilaments continus en polymère(s) organique(s) cristal (cristaux) liquide(s) est caractérisé par les points suivants :

- a) le diamètre D_m des monofilaments est au moins égal à 40 μm et inférieur à 400 μm ;
- b) la ténacité T_a de l'assemblage est supérieure à 80 cN/tex ;
- c) le module sécant en extension M_a de l'assemblage est supérieur à 2000 cN/tex ;
- d) au moins un des monofilaments est pratiquement enroulé en hélice autour d'un axe, l'angle aigu γ que fait chaque monofilament avec cet axe supposé rectiligne étant inférieur à 30° ;
- e) la torsion de chaque monofilament sur lui-même est inférieure à 10 tours par mètre d'assemblage.

L'invention concerne également les articles renforcés par ces assemblages, notamment les enveloppes de pneumatiques.

L'invention sera aisément comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent et de la figure schématique relative à ces exemples, cette figure étant une coupe d'une enveloppe de pneumatique.

Pour la simplicité de l'exposé, dans la suite du texte le terme "monofilament" désigne uniquement des monofilaments dont le diamètre est au moins égal à 40 μm et le terme

- 3 -

"filament" désigne uniquement des monofilaments dont le diamètre est inférieur à 40 μm . Le terme "filé" représente un ensemble de plusieurs filaments continus, cet ensemble étant pratiquement dépourvu de torsion. Le terme "produit" désigne un monofilament, un filé, un assemblage textile.

Par "polymère cristal liquide", on entend ici de manière connue un polymère capable de donner une composition de filage optiquement anisotrope à l'état fondu et au repos, c'est-à-dire en l'absence de contrainte dynamique, que le polymère lui-même se trouve à l'état fondu (auquel cas il est dit "thermotrope"), ou en solution (auquel cas il est dit "lyotrope"). Une telle composition dépolarise la lumière lorsqu'on l'observe à travers un microscope entre polariseurs linéaires croisés.

L'invention sera illustrée par les exemples qui suivent, ces exemples étant réalisés, sauf indication contraire, avec des filaments ou des monofilaments aramides.

I - Détermination des caractéristiques

1 - Conditionnement

Par conditionnement on entend dans cette description le traitement des produits selon la norme d'Allemagne Fédérale DIN 53 802-20/65 de juillet 1979.

2 - Titre

Le titre des produits est déterminé selon la norme d'Allemagne Fédérale DIN 53 830 de juin 1965, ces produits ayant au préalable subi un conditionnement.

La mesure est effectuée par pesée d'au moins trois

- 4 -

échantillons, chacun correspondant à une longueur de 50 m lorsqu'il s'agit d'un monofilament ou d'un filé, ou à une longueur de 5 m lorsqu'il s'agit d'un assemblage. Le titre est exprimé en tex. Il est référencé $(Ti)_m$ pour les monofilaments et $(Ti)_a$ pour les assemblages.

3 - Diamètre

Le diamètre des monofilaments est déterminé par le calcul à partir du titre des monofilaments et de leur masse volumique, selon la formule :

$$D_m = 2 \times 10^{1,5} [(Ti)_m / \pi \rho]^{1/2}$$

D_m représentant le diamètre des monofilaments en μm , $(Ti)_m$ représentant le titre en tex, et ρ représentant la masse volumique en g/cm^3 .

Le diamètre D_a des assemblages textiles est mesuré selon le procédé suivant. L'assemblage est sous tension, cette tension est comprise entre 0,9 fois et 1,1 fois la prétension standard qui est de 0,5 cN/tex. L'assemblage coupe un faisceau de lumière parallèle. L'ombre portée sur une barrette de diodes photoréceptrices est mesurée instantanément. Le résultat d'une mesure est la largeur moyenne de l'ombre, déterminée en 900 points sur 50 cm d'assemblage. Le diamètre D_a de l'assemblage est calculé en faisant la moyenne de quatre mesures, et il est exprimé en μm .

4 - Propriétés dynamométriques

Les propriétés dynamométriques des produits sont mesurées à l'aide d'une machine de traction Zwick GmbH

- 5 -

& Co (Allemagne Fédérale) de typ 1435 ou 1445, correspondant aux normes d'Allemagne Fédérale DIN 51 220 d'octobre 1976, DIN 51 221 d'août 1976 et DIN 51 223 de décembre 1977 selon le mode opératoire décrit dans la norme d'Allemagne Fédérale DIN 53 834 de février 1976. Les produits sont tractionnés sur une longueur initiale de 400 mm. Dans le cas des filés, les mesures sont effectuées après leur avoir donné une torsion de protection préalable égale à 100 tours par mètre.

On détermine ainsi les propriétés suivantes :
ténacité, module initial M_i , module sécant M_a ,
allongement à la rupture. La ténacité et les modules
d'extension M_i , M_a sont exprimés en cN/tex
(centinewton par tex). L'allongement à la rupture est
exprimé en %.

- La ténacité est mesurée pour tous les produits, elle est référencée T_m pour les monofilaments et T_a pour les assemblages textiles.
- Le module initial M_i est défini comme la pente de la partie linéaire de la courbe contrainte-déformation qui intervient juste après la prétension standard de 0,5 cN/tex. Ce module M_i est mesuré pour les monofilaments et les filés.
- Le module sécant M_a est calculé pour les assemblages selon la relation :

$$M_a = 400 \times \frac{F_1 - F_2}{(Ti)_a}$$

avec F_1 : force à laquelle est soumis l'assemblage
pour un allongement de 0,35 % ;

- 6 -

F_2 : force à laquelle est soumis l'assemblage pour un allongement de 0,10 %.

- L'allongement à la rupture est déterminé pour tous les produits. Il est désigné $(Ar)_m$ pour les monofilaments et $(Ar)_a$ pour les assemblages.

Toutes les propriétés dynamométriques sont déterminées en faisant la moyenne de dix mesures.

5 - Masse volumique

On mesure les masses volumiques ρ des monofilaments en utilisant la technique du tube à gradient de masse volumique pour matières plastiques spécifiée dans la norme ASTM D1505-68 (réapprouvée en 1975), méthode C en utilisant un mélange de 1,1,2-trichlorotrifluoroéthane et de 1,1,1-trichloroéthane comme système liquide pour le tube à gradient de masse volumique.

Les échantillons utilisés sont de courts tronçons d'environ 2 cm de monofilaments noués de manière non serrée. Avant mesure, ils sont immergés deux heures dans la composante du système liquide qui possède la masse volumique la plus faible. Ensuite ils demeurent 12 heures dans ledit tube avant d'être évalués. On veille particulièrement à éviter la rétention de bulles d'air à la surface des monofilaments.

On détermine la masse volumique en g/cm^3 de 2 échantillons par monofilament, et on rapporte la valeur moyenne avec 4 chiffres significatifs.

- 7 -

6 - Viscosité inhérente

La viscosité inhérente (V.I.) du polymère est exprimée en décilitre par gramme et définie par l'équation suivante :

$$V.I. = (1/C) \ln (t_1/t_0)$$

où

- C est la concentration de la solution de polymère (0,5 g de polymère dans 100 cm³ de solvant). Le solvant est de l'acide sulfurique concentré à 96 %.
- Ln est le logarithme népérien.
- t₁ et t₀ représentent le temps d'écoulement de la solution de polymère et du solvant pur, respectivement, à 30 ± 0,1°C dans un viscosimètre à capillaire de type Ubbelohde.

7 - Caractéristiques optiques

L'anisotropie optique des compositions de filage, à l'état fondu et au repos, est observée à l'aide d'un microscope de polarisation du type Olympus BH2, équipé d'une platine chauffante.

II - Réalisation des monofilaments

Les monofilaments aramides sont préparés conformément au procédé revendiqué dans la demande PCT/CH90/00155 précitée. Les points essentiels de cette préparation sont les suivants :

- 8 -

- a) on utilise une solution d'au moins un polyamide aromatique tel qu'au moins 85 % des liaisons amides (-CO-NH-) soient reliées directement à deux noyaux aromatiques, la viscosité inhérente de ce(s) polyamide(s) étant au moins égale à 4,5 dl/g, la concentration de polyamide(s) dans la solution étant d'au moins 20 % en poids, cette composition de filage étant optiquement anisotrope à l'état fondu et au repos ;
- b) on extrude cette solution dans une filière, à travers un capillaire dont le diamètre est supérieur à 80 μm , la température de filage, c'est-à-dire la température de la solution lors de son passage dans le capillaire, étant au plus égale à 105°C ;
- c) le jet liquide sortant du capillaire est étiré dans une couche de fluide non coagulante ;
- d) on introduit ensuite la veine liquide étirée ainsi obtenue dans un milieu coagulant, le monofilament ainsi en cours de formation restant en contact dynamique avec le milieu coagulant pendant le temps "t", la température du milieu coagulant étant au plus égale à 16°C ;
- e) on lave et on sèche le monofilament ; le diamètre D_m du monofilament sec ainsi terminé et le temps t sont reliés par les relations suivantes :

$$t = K D_m^2 ; K > 30$$

t étant exprimé en seconde et D_m étant exprimé en millimètre.

- 9 -

Les monofilaments préparés selon ce procédé vérifient chacun les relations suivantes :

$$1,7 \leq (Ti)_m < 180 ;$$

$$40 \leq D_m < 400 ;$$

$$T_m \geq 170 - D_m/3 ;$$

$$Mi > 2000 ;$$

$(Ti)_m$ étant le titre en tex, D_m étant le diamètre en μm (micromètre), T_m étant la ténacité en cN/tex, Mi étant le module initial en cN/tex, pour ce monofilament.

Divers additifs ou substances tels par exemple que des plastifiants, des lubrifiants, des produits pouvant améliorer l'adhésivité du produit à une matrice de gomme, peuvent éventuellement être incorporés au polymère, à la solution de filage, ou appliqués à la surface du monofilament, au cours des différentes étapes du procédé précédemment décrit.

III - Exemples de réalisation et/ou d'utilisation d'assemblages

On utilise trois enveloppes de pneumatiques de dimension 135/70-13. Une de ces enveloppes est conforme à l'invention, les deux autres sont des enveloppes témoins. La figure représente schématiquement l'enveloppe conforme à l'invention. Cette enveloppe 10 comporte un sommet 1, deux flancs 2, deux bourrelets 3 renforcés chacun par une tringle 4. Une nappe carcasse radiale 5 est disposée d'un bourrelet 3 à l'autre en s'enroulant autour des tringles 4. Le sommet 1 est renforcé par une armature 6. Ces trois enveloppes sont identiques sauf pour l'armature 6 de renfort sommet qui est réalisée de la façon suivante.

- 10 -

Envelopp conforme à l'invention

Elle est renforcée par des assemblages conformes à l'invention qui ont la formule (1+6)18, c'est-à-dire une formule de type "câble à couches" avec un monofilament servant d'âme et six monofilaments enroulés en hélice autour de cette âme de façon à former une couche, le diamètre des monofilaments étant d'environ 0,18 mm (180 μm). Les monofilaments sont en poly(p-phénylène téréphtalamide), et ils sont préparés conformément au chapitre II.

Les caractéristiques moyennes des monofilaments sont les suivantes :

$(Ti)_m$: 36,4 tex

D_m : 180 μm

T_m : 149 cN/tex

M_i : 5300 cN/tex

$(Ar)_m$: 3,7 %

ρ : 1,43 g/cm³

Les caractéristiques de l'assemblage sont les suivantes :

γ : 6 degrés

$(Ti)_a$: 258 tex

D_a : 540 μm

T_a : 140 cN/tex

M_a : 4600 cN/tex

$(Ar)_a$: 3,9 %

L'angle γ de 6° correspond à l'angle aigu que font les six monofilaments de la couche avec l'axe de l'assemblage, le monofilament formant l'âme étant orienté selon cet axe, et donc avec un angle γ nul ou

- 11 -

pratiquement nul, sa torsion sur lui-même étant pratiquement nulle.

La torsion de chaque monofilament sur lui-même dans la couche de l'assemblage est inférieure à 10 tours par mètre d'assemblage. On utilise deux nappes superposées. Chaque nappe comporte des assemblages disposés parallèlement les uns aux autres avec un espace de 0,8 mm entre deux assemblages voisins, mesuré d'axe en axe.

Dans chaque nappe les assemblages font un angle de 22 degrés avec le plan équatorial de l'enveloppe 10, représenté par la ligne yy' sur la figure, ces nappes étant croisées par rapport à ce plan équatorial.

Enveloppe non conforme à l'invention, avec fils d'acier

L'armature 6 de renfort sommet comporte deux nappes renforcées chacune avec des câbles métalliques de formule 6/23. Chacun de ces câbles est constitué par 3 torons enroulés ensemble, chacun de ces torons étant constitué par deux fils enroulés ensemble. Le pas de l'assemblage est de 12,5 mm ainsi que le pas de chaque toron. L'enroulement en hélice des fils d'un toron est effectué dans un sens opposé à celui de l'enroulement des fils des deux autres torons. Chaque fil est en acier laitonné et il a un diamètre de 0,23 mm, une résistance à la rupture de 2886 MPa, et un allongement à la rupture de 2,4 %. Chaque câble a un diamètre de 0,77 mm, une résistance à la rupture de 2760 MPa, un module en extension de 195 GPa et un allongement à la rupture de 2,1 %. Ces caractéristiques mécaniques sont définies conformément à la norme ASTM-D-2969.

- 12 -

Dans chaque nappe les câbles d'acier font un angle de 22 degrés avec le plan équatorial yy' de l'enveloppe 10, ces nappes étant croisées par rapport à ce plan équatorial, les câbles d'une nappe quelconque étant parallèles entre eux, c'est-à-dire que la disposition générale des nappes est la même pour l'enveloppe conforme à l'invention et pour cette enveloppe témoin. La distance d'axe en axe entre deux câbles d'acier voisins est de 1,7 mm.

Enveloppe non conforme à l'invention avec retors en aramides

L'armature 6 de renfort sommet comporte deux nappes renforcées chacune avec des retors en KEVLAR @ 29 type 950 de la Société du Pont de Nemours, de formule 167x2. Chacun de ces retors est constitué par deux filés de titre de 167 tex chacun tordus individuellement à 315 tours par mètre et tordus ensemble en sens inverse à 315 tours par mètre. Les caractéristiques de ce type de filé sont une ténacité de 185 cN/tex, un allongement à la rupture de 3,6 % et un module initial de 4900 cN/tex. Les caractéristiques du retors réalisé sont une ténacité de 150 cN/tex, un allongement à la rupture de 5,1 %, et un module sécant de 1950 cN/tex.

La disposition générale des nappes est la même que pour les enveloppes précédemment décrites. La distance d'axe en axe entre deux retors, dans ce cas, est de 1,25 mm.

Chacune des nappes, conforme ou non à l'invention, a une résistance à la rupture en traction d'environ 4000 N par cm de largeur, cette résistance étant mesurée parallèlement aux axes des assemblages de la nappe, la distance d'axe en axe préalablement

- 13 -

mentionnée, ainsi que la largeur, étant mesurées perpendiculairement à ces axes.

Les assemblages conformes à l'invention, avant incorporation dans la gomme, ont subi le traitement suivant.

Ces assemblages sont mis au contact d'un plasma pendant environ 30 minutes, les conditions de ce traitement étant :

gaz du plasma : oxygène,
pression du gaz : 20 Pa (150 millitorrs),
puissance de l'appareil : 2,5 kW.

Les assemblages, après traitement au plasma, passent dans un premier bain de résine époxy, ils subissent un traitement thermique entre 210 et 260°C pendant un temps compris entre 20 et 120 secondes, par exemple à 250°C pendant 30 secondes. On les fait passer ensuite dans un deuxième bain, à base de latex terpolymère butadiène/styrène/vinylpyridine, de résorcine et de formaldéhyde, et ils subissent un traitement thermique entre 210 et 260°C pendant un temps compris entre 20 et 120 secondes, par exemple à 250°C pendant 30 secondes.

Dans l'enveloppe témoin avec retors en aramides, les retors, avant incorporation dans la gomme, subissent le même traitement à deux bains que les assemblages conformes à l'invention, mais sans traitement préalable au plasma.

La gomme des armatures 6 est la même pour les trois enveloppes, cette gomme étant de type connu.

Les poids des enveloppes sont les suivants : enveloppe

- 14 -

témoin à fils d'acier (A) : 4,36 kg ; enveloppe
conforme à l'invention (B) : 4,06 kg ; enveloppe
témoin avec retors (C) : 3,94 kg.

Les trois enveloppes précitées subissent les tests
suivants :

1) Poussée de dérive

Chaque enveloppe est montée sur une roue
4.00 J 13, elle est soumise à une charge de 315
daN et gonflée à 2,2 bars. On la fait rouler à
une vitesse de 40 km/h sur un volant de
circonférence 8,5 m. On fait varier l'angle de
dérive et on mesure la poussée de dérive de façon
connue en mesurant l'effort transversal sur la
roue pour chacun de ces angles.

Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

TABLEAU 1 - Poussée de dérive (daN)

Enveloppe	ANGLE DE DERIVE (degrés)					
	1	2	3	4	5	6
A	66,7	125,8	174,3	212,9	237,5	251,2
B	64,2	122,6	171,9	210,4	233,8	247,8
C	62,9	118,2	158,5	188,0	210,0	226,3

A : enveloppe témoin à fils d'acier
B : enveloppe conforme à l'invention
C : enveloppe témoin avec retors

On constate donc que l'enveloppe conforme à

- 15 -

l'invention a un comportement très semblable à celui de l'enveloppe témoin à fils d'acier, non conforme à l'invention, mais très différent de l'enveloppe ayant un sommet textile en retors aramides, elle aussi non conforme à l'invention, dont la poussée de dérive est très inférieure.

2) Résistance au roulement

Chaque enveloppe est montée sur roue 4.00 J 13, elle est gonflée à 2,2 bars et soumise à une charge de 315 daN. On mesure la résistance au roulement en fonction de la vitesse de roulement de l'enveloppe sur un volant dont la circonférence est de 8,5 m. La résistance au roulement est définie comme étant le rapport entre la force s'opposant au roulement, exprimée en daN, et la charge appliquée sur l'enveloppe, exprimée en tonnes.

Les résultats sont donnés dans le tableau 2.

TABLEAU 2 - Résistance au roulement (daN/t)

Enveloppe	VITESSES (km/h)					
	60	80	100	120	140	160
A	11,19	11,50	12,11	13,17	15,60	19,26
B	11,08	11,48	12,06	13,18	15,57	19,35
C	11,28	11,30	12,05	12,95	15,08	18,68

A : enveloppe témoin à fils d'acier

B : enveloppe conforme à l'invention

C : enveloppe témoin avec retors

- 16 -

On constate donc que les trois enveloppes ont un comportement pratiquement équivalent.

3) Chocs sommet

Chaque enveloppe est montée sur une roue 4.00 J 13 et elle est gonflée à 2,2 bars. On fait tomber d'une hauteur variable sur le sommet de chaque enveloppe un indenteur hémisphérique, guidé en translation verticale, le choc s'effectuant au centre de la bande de roulement. On détermine l'énergie nécessaire pour percer les deux nappes sommet de chaque enveloppe. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.

TABLEAU 3 - Chocs sommet

ENVELOPPE	ENERGIE DE RUPTURE (Nm)
A	223
B	264
C	> 314

A : enveloppe témoin à fils d'acier

B : enveloppe conforme à l'invention

C : enveloppe témoin avec retors

L'enveloppe conforme à l'invention (B) possède donc une meilleure résistance aux chocs que l'enveloppe témoin à fils d'acier (A), l'enveloppe témoin avec retors (C) ayant la meilleure résistance aux chocs.

4) Endurance

Chaque enveloppe est montée sur une roue 4.00 J 13 et elle est gonflée à 2 bars. On la fait rouler sur un volant de 22 m de circonférence, à une vitesse moyenne de 72 km/h, sous une charge de 320 daN avec des séquences de surcharge, et sur différents types de revêtements et d'obstacles qui génèrent volontairement des cisaillements dans les nappes sommet. On arrête le test à 40 000 km et on constate que les trois enveloppes ne présentent alors aucune détérioration notable, c'est-à-dire qu'elles se comportent de façon équivalente.

En conclusion, l'enveloppe conforme à l'invention est plus légère que l'enveloppe à fils d'acier tout en ayant pratiquement la même poussée de dérive, la même résistance au roulement, la même tenue en endurance, et une meilleure résistance à la perforation.

D'autre part, l'enveloppe conforme à l'invention a une bien meilleure poussée de dérive que l'enveloppe témoin avec retors.

Lorsque l'angle γ devient égal ou supérieur à 30° et/ou lorsque la torsion d'un monofilament sur lui-même devient égale ou supérieure à 10 tours/mètre, la ténacité T_a de l'assemblage ainsi que son module M_a subissent une diminution excessive.

Les assemblages conformes à l'invention sont économiquement avantageux et peuvent être réalisés,

- 18 -

quelle que soit l'architecture des assemblages, sur les machines existantes pour le câblage des fils d'acier.

De préférence dans l'assemblage conforme à l'invention, on a $\gamma < 20^\circ$, et avantageusement on a $\gamma < 10^\circ$.

De préférence, dans l'assemblage conforme à l'invention, on a au moins une des relations suivantes :

$$T_a \geq 110 ; M_a \geq 3000 ; (Ar)_a > 3.$$

Avantageusement, on a au moins une des relations suivantes :

$$T_a \geq 140 ; M_a \geq 4000 ; (Ar)_a > 3,5.$$

De préférence, le monofilament utilisé dans l'assemblage conforme à l'invention vérifie les relations précédemment citées :

$$1,7 \leq (Ti)_m < 180 ; T_m \geq 170 - D_m/3 ; Mi > 2000, \text{ et}$$

il vérifie de préférence la relation $(Ar)_m > 2$.

Avantageusement lorsque ce monofilament est en aramide, il vérifie les relations préférentielles données dans la demande PCT/CH90/00155 précitée, et notamment au moins une des relations suivantes :

$$T_m \geq 190 - D_m/3 ; Mi \geq 6800 - 10 D_m ; (Ar)_m > 3.$$

Dans ces relations les ténacités et modules sont exprimés en cN/tex, les allongements à la rupture en %, D_m est exprimé en μm et $(Ti)_m$ est exprimé en tex.

Les exemples conformes à l'invention précédents ont été réalisés avec des monofilaments en poly(p-phénylène téréphtalamide) mais on peut utiliser d'autres monofilaments aramides conformes à la demande PCT/CH90/00155 précitée, ou des monofilaments autres que des aramides, par exemple des monofilaments en polyesters aromatiques. On peut aussi utiliser des combinaisons de monofilaments formés de polymères différents, par exemple un assemblage comportant des monofilaments aramides et des monofilaments en polyesters aromatiques.

L'exemple qui suit concerne un assemblage conforme à l'invention en monofilaments aramides autres qu'en poly(p-phénylène téréphtalamide).

Ces monofilaments sont en copolyamide aromatique, ce copolyamide étant obtenu à partir des monomères suivants : dichlorure de téréphtaloyle, paraphénylène diamine, 1,5-naphtylène diamine (NDA), avec 3 moles de NDA pour 100 moles de diamines, ces monofilaments étant conformes à la demande PCT/CH90/00155 précitée.

Les caractéristiques moyennes des monofilaments sont les suivantes :

$(Ti)_m$: 36,3 tex
 D_m : 180 μm
 T_m : 121 cN/tex
 Mi : 4570 cN/tex
 $(Ar)_m$: 3,2 %
 ρ : 1,42 g/cm³

Les caractéristiques de l'assemblage sont les

- 20 -

suivantes, cet assemblage ayant la formule (1+6)18 :

γ : 6 degrés
(Ti)_a : 257 tex
D_a : 540 μ m
T_a : 109 cN/tex
M_a : 3820 cN/tex
(Ar)_a : 3,4 %

Toutes ces caractéristiques sont déterminées conformément au chapitre I précédent, ces monofilaments étant réalisés conformément au chapitre II précédent.

L'exemple qui suit concerne un assemblage avec des monofilaments en polyester aromatique.

Ces monofilaments sont obtenus par filage au fondu d'un polyester aromatique commercial Vectra ® de la Société Hoechst Celanese, la température d'extrusion du polymère étant voisine de 340°C, à travers un capillaire (diamètre 800 μ m) d'une filière maintenue à la température de 270°C. Le jet liquide sortant de la filière est étiré dans l'air (rapport d'étirage égal à 19,8) et il est solidifié par passage dans une zone de trempe thermique.

Le monofilament ainsi obtenu est prélevé sur un dispositif de bobinage à une vitesse de 590 m/min, pour être soumis ensuite à un traitement thermique de postpolycondensation sur la bobine de réception. Ce traitement est réalisé selon différents paliers de température compris entre 220 et 260°C, et une étape finale de 16 h à 270°C.

Les monofilaments ainsi filés et traités ont les

- 21 -

caractéristiques moyennes suivantes :

 $(Ti)_m : 36,4 \text{ tex}$ $D_m : 182 \mu m$ $T_m : 131 \text{ cN/tex}$ $M_i : 4300 \text{ cN/tex}$ $(Ar)_m : 2,5 \%$ $\rho : 1,40 \text{ g/cm}^3$

Les caractéristiques de l'assemblage sont les suivantes, cet assemblage ayant la formule $(1+6)18$:

 $\gamma : 6 \text{ degrés}$ $(Ti)_a : 258 \text{ tex}$ $D_a : 545 \mu m$ $T_a : 112 \text{ cN/tex}$ $M_a : 3800 \text{ cN/tex}$ $(Ar)_a : 2,5 \%$

Toutes ces caractéristiques sont déterminées conformément au chapitre I précédent.

Les exemples conformes à l'invention précédemment décrits étaient entièrement réalisés avec des monofilaments continus en polymères cristaux liquides, mais l'invention s'applique aux cas où les assemblages comportent d'autres constituants que de tels monofilaments, par exemple des caoutchoucs ou des résines plastiques formant une âme ou imprégnant au moins en partie ces monofilaments, ou des éléments de renforts formés de fibres courtes ou de fils minéraux ou métalliques.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation précédemment décrits. C'est ainsi par exemple qu'elle s'applique à des

- 22 -

assemblages autres que ceux de formule (1+6), les assemblages conformes à l'invention étant de préférence de formule type "câbles à couches" (couches saturées ou insaturées), par exemple de formule (3 + 8), avec trois monofilaments câblés entre eux servant d'âme, et une couche de 8 monofilaments enroulés autour de cette âme, ces assemblages pouvant éventuellement comporter plusieurs couches de monofilaments.

Les assemblages conformes à l'invention peuvent être réalisés selon des procédés et avec des dispositifs connus. Ces procédés et ces dispositifs qui ne sont pas décrits, dans un but de simplification, peuvent être par exemple des procédés et des dispositifs de câblage, analogues à ceux utilisés pour réaliser des assemblages avec fils métalliques, de telle façon que la torsion des monofilaments sur eux-mêmes soit inférieure à 10 tours par mètre d'assemblage.

REVENDEICATIONS

1. Assemblage de renfort constitué au moins en partie par des monofilaments continus en polymère(s) organique(s) cristal (cristaux) liquide(s), caractérisé par les points suivants :
 - a) le diamètre D_m des monofilaments est au moins égal à $40 \mu m$ et inférieur à $400 \mu m$;
 - b) la ténacité T_a de l'assemblage est supérieure à 80 cN/tex ;
 - c) le module sécant en extension M_a de l'assemblage est supérieur à 2000 cN/tex ;
 - d) au moins un des monofilaments est pratiquement enroulé en hélice autour d'un axe, l'angle aigu γ que fait chaque monofilament avec cet axe supposé rectiligne étant inférieur à 30° ;
 - e) la torsion de chaque monofilament sur lui-même est inférieure à 10 tours par mètre d'assemblage.
2. Assemblage selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'angle γ est inférieur à 20° .
3. Assemblage selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'angle γ est inférieur à 10° .
4. Assemblage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il vérifie au moins une des relations suivantes :
 $T_a \geq 110$; $M_a \geq 3000$; $(Ar)_a > 3$.
(Ar)_a étant l'allongement à la rupture de l'assemblage exprimé en %.
5. Assemblage selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il vérifie au moins une des relations suivantes :
 $T_a \geq 140$; $M_a \geq 4000$; $(Ar)_a > 3,5$.

- 24 -

6. Assemblage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'au moins un des monofilaments vérifie les relations :

$$1,7 \leq (Ti)_m < 180 ;$$

$$T_m \geq 170 - D_m/3 ;$$

$$Mi > 2000 ;$$

$(Ti)_m$ étant le titre du monofilament exprimé en tex, T_m étant la ténacité du monofilament exprimée en cN/tex, Mi étant le module initial du monofilament exprimé en cN/tex, D_m étant exprimé en μm .

7. Assemblage selon la revendication 6, caractérisé en ce que le monofilament est un monofilament aramide.

8. Assemblage selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le monofilament vérifie la relation suivante :

$$(Ar)_m > 2$$

$(Ar)_m$ étant l'allongement à la rupture du monofilament.

9. Assemblage selon la revendication 8, caractérisé en ce que le monofilament est en aramide et vérifie au moins une des relations suivantes :

$$T_m \geq 190 - D_m/3 ; \quad Mi \geq 6800 - 10D_m ; \quad (Ar)_m > 3.$$

10. Assemblage selon la revendication 9, caractérisé en ce que le monofilament est en poly(p-phénylène téréphtalamide).

11. Assemblage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il a une structure de câble à couches.

12. Assemblage selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il est imprégné, au moins en partie,

- 25 -

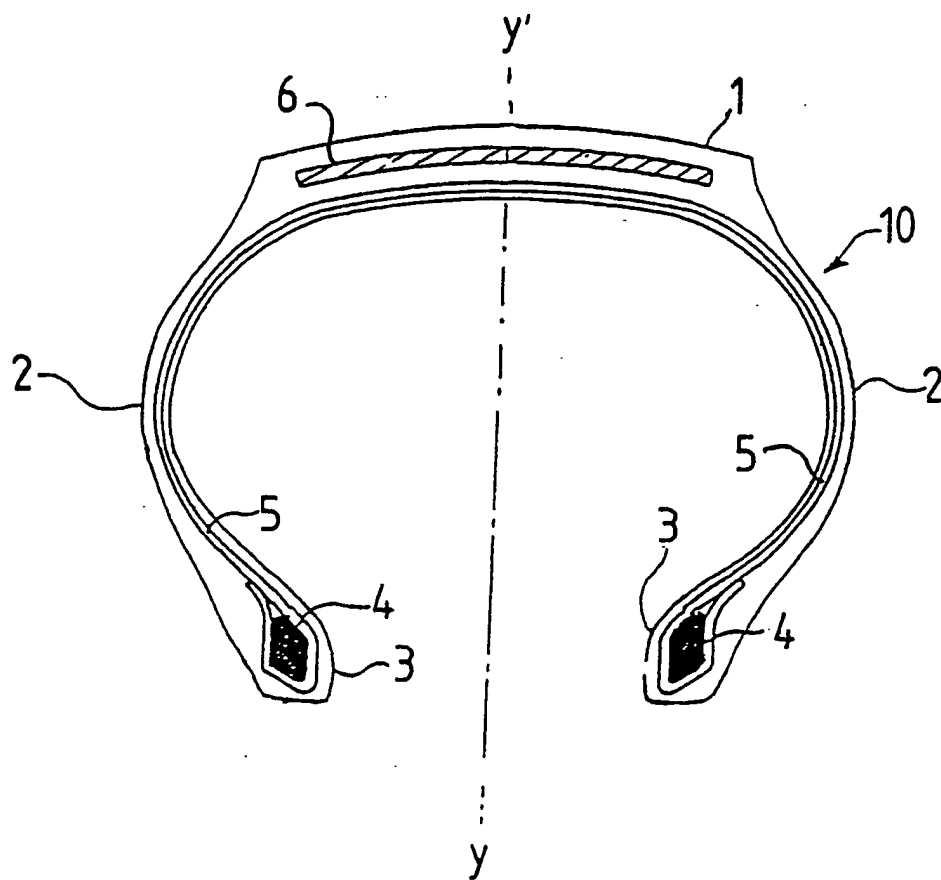
par du caoutchouc ou une résine plastique.

13. Article renforcé par au moins un assemblage conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 12.

14. Article selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il est une enveloppe de pneumatique.

15. Enveloppe de pneumatique selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'assemblage est utilisé pour renforcer le sommet de l'enveloppe.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/CH 91/00277

I. CLASSIFICATION F SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵ B 60 C 9/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	B 60 C; D 01 F; D 02 G	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
E	WO, A, 9100381 (MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE) 10 January 1991 (cited in the application) see abstract; claims 1-16,34	1-15
Y	WORLD PATENTS INDEX LATEST, Accession No. 83-38398k week 16, Derwent Publications Ltd., London GB & JP-A-5843802 (SUMITOMO RUBBER IND KK) 14-03-83 (cited in the application)	1,2,4-15
Y	US, A, 3778329 (S.W. ALDERFER) 11 December 1973 see claims; figures 1,2	1,2,4-15
A	KAUTSCHUK UND GUMMI - KUNSTSTOFFE. vol. 36, No. 10, October 1983, HEIDELBERG DE pages 870-874; B. PULVERMACHER ET AL.: 'HOCHFESTE FASERN IN DER KAUTSCHUKINDUSTRIE'	
A	EP, A, 0373094 (THE GOODYEAR TIRE AND RUBBER COMPANY) 13 June 1990, see abstract	1,7 10-15
-/-		
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
4 March 1992 (04.03.92)		18 March 1992 (18.03.92)
International Searching Authority European Patent Office		Signature of Authorized Officer

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	DE, A, 2721787 (CELANESE CORP.) 24 November 1977 see page 28, paragraph 1	1
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 14, No. 17 (C-675) 16 January 1990 & JP, 01 259 062 (TORAY IND. INC.) 16 January 1989, see abstract -----	1

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. CH 9100277
SA 54541**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 04/03/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO-A-9100381	10-01-91	FR-A-	2649127	04-01-91
		FR-A-	2660941	18-10-91
		AU-A-	5816790	17-01-91
		EP-A-	0435975	10-07-91

US-A-3778329	11-12-73	US-A-	3802982	09-04-74
		DE-A,B,C	2100247	15-07-71
		FR-A,B	2075952	15-10-71
		GB-A-	1348254	13-03-74
		GB-A-	1349836	10-04-74
		GB-A-	1349837	10-04-74
US-A-	3682222	08-08-72		

EP-A-0373094	13-06-90	None		

DE-A-2721787	24-11-77	GB-A-	1585512	04-03-81
		US-A-	4083829	11-04-78

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/CH 91/00277

Demande Internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB CIB 5 B60C9/00		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	B60C ; D01F ; D02G	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
E	WO,A,9 100 381 (MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE) 10 Janvier 1991 cité dans la demande voir abrégé; revendications 1-16,34 ---	1-15
Y	WORLD PATENTS INDEX LATEST Accession No 83-38398k week 16 Derwent Publications Ltd., London GB &JP-A-5843802 (SUMITOMO RUBBER IND KK) 14-03-83 cité dans la demande ---	1,2,4-15
Y	US,A,3 778 329 (S.W. ALDERFER) 11 Décembre 1973 voir revendications; figures 1,2 ---	1,2,4-15
A	KAUTSCHUK UND GUMMI - KUNSTSTOFFE. vol. 36, no. 10, Octobre 1983, HEIDELBERG DE pages 870 - 874; B.PULVERMACHER ET AL.: 'HOCHFESTE FASERN IN DER KAUTSCHUKINDUSTRIE' ---	-/--
<p>* Catégories spéciales de documents cités:¹¹</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"A" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expiration du présent rapport de recherche internationale	
04 MARS 1992	18.03.92	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	REEDIJK A. M. E. 4	

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Catégorie *	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des revendications visées ¹⁸
A	EP,A,0 373 094 (THE GOODYEAR TIRE AND RUBBER COMPANY) 13 Juin 1990 voir abrégé ---	1,7, 10-15
A	DE,A,2 721 787 (CELANESE CORP.) 24 Novembre 1977 voir page 28, alinéa 1 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 17 (C-675)16 Janvier 1990 & JP,01 259 062 (TORAY IND. INC.) 16 Janvier 1989 voir abrégé ---	1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

CH 9100277
SA 54541

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 04/03/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-9100381	10-01-91	FR-A- 2649127	04-01-91
		FR-A- 2660941	18-10-91
		AU-A- 5816790	17-01-91
		EP-A- 0435975	10-07-91
US-A-3778329	11-12-73	US-A- 3802982	09-04-74
		DE-A, B, C 2100247	15-07-71
		FR-A, B 2075952	15-10-71
		GB-A- 1348254	13-03-74
		GB-A- 1349836	10-04-74
		GB-A- 1349837	10-04-74
EP-A-0373094	13-06-90	US-A- 3682222	08-08-72
		Aucun	
DE-A-2721787	24-11-77	GB-A- 1585512	04-03-81
		US-A- 4083829	11-04-78

EPO FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82